

PCT/EP03/03692
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

21.05.2003

HZ



REC'D 06 JUN 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 15 752.9

Anmeldetag: 10. April 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Nanopartikulärer organischer UV-Absorber

IPC: C 08 G, C 09 D, A 61 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 14. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks
BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Nanopartikulärer organischer UV-Absorber

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen UV-Absorber, der ein fein zerteiltes Polymerisat umfasst, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung.

10 Unbelebte organische Materialien, wie Formmassen oder Anstrichmittelfilme, erleiden unter dem Einfluss von UV-Strahlung z. B. im Sonnenlicht eine Verschlechterung, z. B. Versprödung, Farbveränderung oder Spannungsrißkorrosion. Sie werden daher üblicherweise durch Einschluss von UV-Absorbern (im Folgenden auch: UV-

15 Stabilisatoren) geschützt. Stoffe, die als UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, sollten in den Anwendungsmedien möglichst fein verteilt sein, um eine gleichmäßige Schutzwirkung zu entfalten. Besonders wichtig ist eine feine Verteilung in transparenten Medien, da ansonsten einfallendes Licht gestreut wird. Ist der

20 Stoff jedoch im Anwendungsmedium molekular löslich und somit bestmöglich "verteilt", ist dies häufig mit einem ungünstigen Migrationsverhalten verbunden und der Stoff tritt relativ leicht aus dem Material aus. Diese Erscheinung wird als "Ausschwitzen" bezeichnet.

25

In kosmetischen Formulierungen finden UV-Absorber Anwendung, um die menschliche Haut vor dem schädlichen Einfluss der natürlichen UV-Strahlung zu schützen. Lösliche UV-Absorber können allerdings in unerwünschtem Maß durch die Haut diffundieren. Pigmentäre UV-
30 Absorber wie Titandioxid oder Zinkoxid haben den Nachteil, dass sie das einfallende Licht weiß zurückstreuen, was besonders bei dunkel pigmentierter Haut zu einem unerwünschten, sichtbaren weißen Lichtschutzmittelfilm führen kann.

35 Die US 3,230,196 beschreibt Polybenzoxazole und ein Verfahren zu deren Herstellung durch Kondensation von Aminohydroxybenzoësäuren oder von Bis(o-aminophenolen) mit aromatischen Dicarbonsäuren. Diese Polymere sollen auch als UV-Absorber verwendbar sein. Die Schrift macht jedoch keine näheren Angaben, wie die Polybenzoxazole zur Verwendung als UV-Absorber zubereitet werden sollen.

2

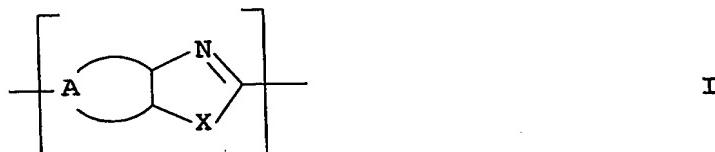
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen UV-Absorber bereitzustellen, der beim Einsatz in transparenten Medien oder in kosmetischen Formulierungen einfallendes Licht nicht streut und gleichzeitig ein günstiges Migrationsverhalten aufweist.

5

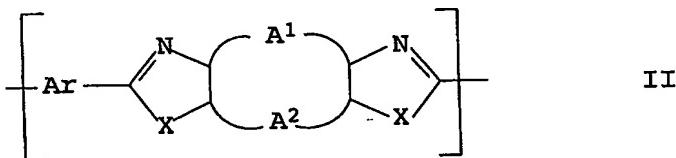
Die Aufgabe wird durch einen UV-Absorber gelöst, der ein fein zerteiltes Polymerisat mit einer volumenmittleren Teilchengröße von 5 bis 1000 nm umfasst, das Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II enthält

10

15



20



worin

25

X für NH, O oder S, vorzugsweise O, steht,

30

A oder A¹ und A² gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein aromatisches Gerüst mit einem bis drei kondensierten Benzolringen oder ein Diarylgerüst bilden, das einen bis drei unter Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkyaryl, Alkoxy, Halogen oder Nitro ausgewählte Substituenten oder eine Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II umfassende polymere Kette tragen kann, und

35

Ar für einen zweiwertigen aromatischen Rest mit einem bis drei kondensierten Benzolringen oder einen Diarylrest steht, der einen bis drei unter Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkyaryl, Alkoxy, Halogen oder Nitro ausgewählte Substituenten tragen kann.

40

Vorzugsweise weist das Polymerisat eine volumenmittlere Teilchengröße von 10 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 20 bis 100 nm und insbesondere von 20 bis 60 nm auf.

45

3

Der Begriff "aromatisches Gerüst mit einem bis drei kondensierten Benzolringen" steht vorzugsweise für Benzol oder Naphthalin;

"Diarylrest" steht vorzugsweise für Diphenyl;

5

"Carboxyl" steht für COOH oder Salze davon, insbesondere mit Alkalimetallkationen, wie Natrium oder Kalium, oder Ammoniumionen;

"Alkyl" (auch in Wortzusammensetzungen wie "Alkylaryl" oder Alkoxy") steht vorzugsweise für C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, t-Butyl;

"Alkenyl" steht vorzugsweise für C₂-C₄-Alkenyl, wie Vinyl oder Allyl;

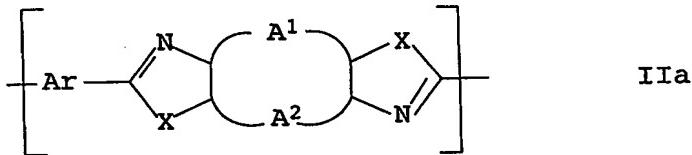
15

"Aryl" steht vorzugsweise für Phenyl;

"Halogen" steht vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

20 In den Wiederholungseinheiten der Formel II können die beiden Stickstoffatome eine beliebige Orientierung zueinander einnehmen; d. h. die dargestellte Formel II soll auch das Stellungsisomer IIIa

25

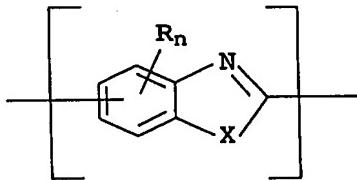


30

umfassen.

Bevorzugte Wiederholungseinheiten I sind:

35

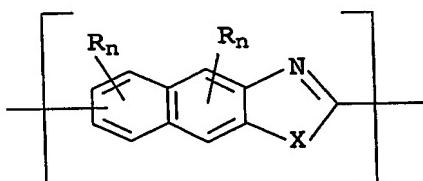


40

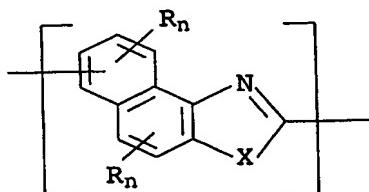
45

4

5



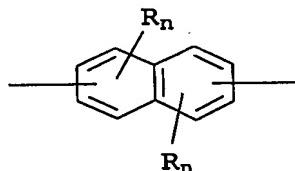
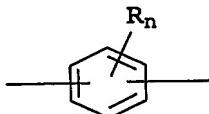
10



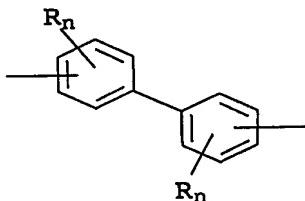
15 worin n unabhängig für 0, 1 oder 2 steht
und R unabhängig für Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl,
Alkoxy, Halogen oder Nitro oder eine Wiederholungseinheiten der
Formel I und/oder II umfassende polymere Kette steht.

20 Bevorzugte Wiederholungseinheiten II sind solche, worin -Ar- un-
ter

25

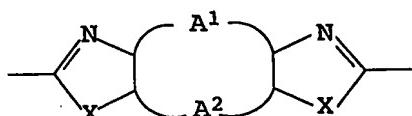


30



35 und die Einheit

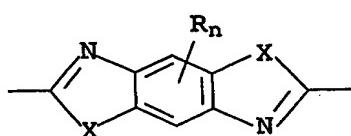
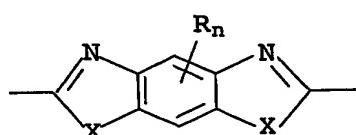
40



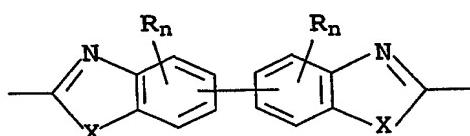
unter

45

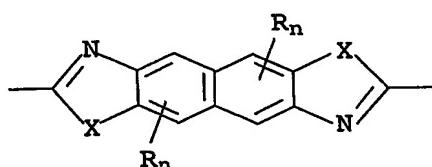
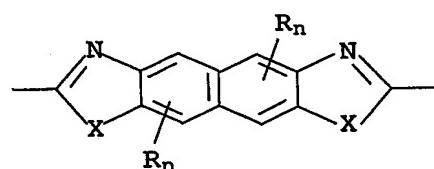
5



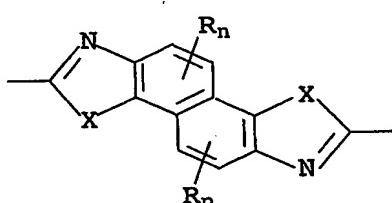
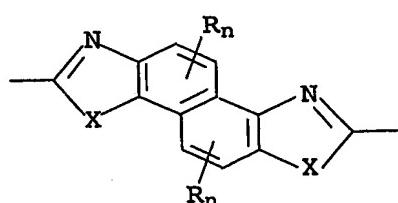
10



15



20



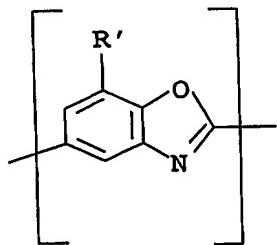
25

ausgewählt ist, wobei R und n die bereits angegebene Bedeutung haben.

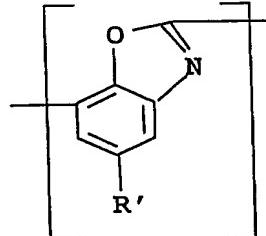
30

Das Polymerisat enthält vorzugsweise wenigstens 1 Mol%, besonders bevorzugt wenigstens 20 Mol% und insbesondere wenigstens 30 Mol%, bezogen auf die Summe der Wiederholungseinheiten der Formel I und dem Zweifachen der Wiederholungseinheiten der Formel II, Wiederholungseinheiten der Formeln I.a und/oder I.b,

40



I.a



I.b

45 wobei R' für Carboxyl oder eine Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II umfassende polymere Kette steht. Polymerisate, bei denen wenigstens ein Teil der Reste R' für Carboxyl steht, sind

6

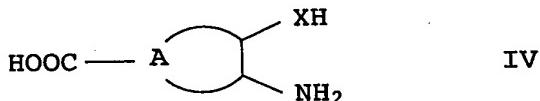
vorteilhafterweise im Anwendungsmedium gut dispergierbar. Außerdem kann an dieser reaktiven Stelle das Polymerisat, gegebenenfalls nur an der Oberfläche der Teilchen, anwendungsorientiert modifiziert werden, z. B. durch Amidierung oder Veresterung.

5

Das Polymerisat kann linear und/oder verzweigt sein. Es umfasst vorzugsweise keine cyclischen Polymere. Verzweigte Polymerivate bestehen aus linearen Wiederholungseinheiten und Verzweigungseinheiten, d. h. solchen Wiederholungseinheiten der Formel I oder II, in denen das aromatische Gerüst, das durch A bzw. A¹ und A² gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gebildet wird, durch wenigstens eine polymere Kette substituiert ist, die ihrerseits Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II umfasst. Derartige Polymere werden auch als hyperverzweigte 15 Polymere bezeichnet.

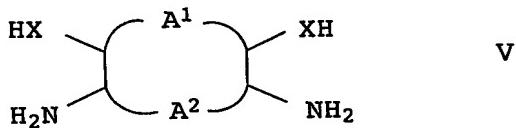
Das Polymerisat ist durch Polykondensation von Verbindungen der Formel IV und/oder V und VI

20



IV

25



V

30



VI

worin

X, A, A¹, A² und Ar die bereits angegebene Bedeutung haben,

35

erhältlich.

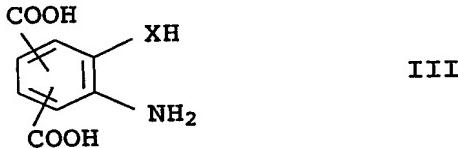
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel IV sind 3-Amino-2-hydroxybenzoësäure, 2-Amino-3-hydroxybenzoësäure, 40 4-Amino-3-hydroxybenzoësäure, 3-Amino-4-hydroxybenzoësäure, 3-Amino-2-mercaptopbenzoësäure, 2-Amino-3-mercaptopbenzoësäure, 4-Amino-3-mercaptopbenzoësäure, 3-Amino-4-mercaptopbenzoësäure, 2,3-Diaminobenzoësäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 3-Amino-2-hydroxy-1-naphthalincarbonsäure, 45 2-Amino-3-hydroxy-1-naphthalincarbonsäure, 4-Amino-3-hydroxy-1-naphthalincarbonsäure, 3-Amino-4-hydroxy-1-naphthalincarbonsäure,

7

- 3-Amino-2-mercaptop-1-naphthalincarbonsäure,
 2-Amino-3-mercaptop-1-naphthalincarbonsäure,
 4-Amino-3-mercaptop-1-naphthalincarbonsäure,
 3-Amino-4-mercaptop-1-naphthalincarbonsäure,
 5 2,3-Diamino-1-naphthalincarbonsäure,
 3,4-Diamino-1-naphthalincarbonsäure,
 3-Amino-4-hydroxy-2-naphthalincarbonsäure,
 4-Amino-3-hydroxy-2-naphthalincarbonsäure,
 3-Amino-4-mercaptop-2-naphthalincarbonsäure,
 10 4-Amino-3-mercaptop-2-naphthalincarbonsäure und
 3,4-Diamino-2-naphthalincarbonsäure. Ganz besonders bevorzugt
 sind dabei die Hydroxyverbindungen.

Bevorzugte Polymerisate sind erhältlich, indem man als Verbindung
 15 der Formel IV zumindest teilweise eine Verbindung der Formel III

20



einsetzt.

25

In der Formel III steht X vorzugsweise für O. Die beiden Carboxylgruppen sind vorzugsweise nicht ortho-ständig zueinander angeordnet. Besonders bevorzugt sind sie meta-ständig zueinander angeordnet. Insbesondere ist dabei eine Carboxylgruppe ortho-ständig zum Rest XH angeordnet. Eine ganz besonders bevorzugte Verbindung der Formel III ist 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure.

In der Polykondensation wird die Verbindung der Formel III vorzugsweise in einer Menge von wenigstens 1 Mol%, besonders bevorzugt von wenigstens 20 Mol% und insbesondere von wenigstens 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der in der Polykondensation eingesetzten Verbindungen IV, V und VI, eingesetzt.

Bevorzugte Verbindungen der Formel V sind 4,6-Diaminoresorcin,
 40 3,6-Diaminohydrochinon, 4,4'-Diamino-3,3'-dihydroxybiphenyl und
 3,4'-Diamino-3',4-dihydroxybiphenyl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel VI sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, wobei Terephthalsäure besonders 45 bevorzugt ist.

Fakultativ kann man als Kettenverlängerer Diamine (ausgenommen solche, in denen die Aminogruppen ortho-ständig an einem aromatischen Kern angeordnet sind) und/oder Diole mitverwenden. Diese Verbindungen bewirken die Ausbildung von Ester- oder Amidbindungen im Polymergerüst. Als Diamine kommen in Betracht: Hydrazin, N,N'-Di(C₁-C₆-alkyl)hydrazin, 1,6-Hexandiamin, 1,5-Pentandiamin, 1,4-Butandiamin, 1,3-Propandiamin, Ethylendiamin, m- oder p-Phenyldiamin, 1,5-Naphthyldiamin, 1,8-Naphthyldiamin, 2,3-Diaminonaphthalin, 3,3'-Dihalogen-4,4'-diaminodiphenyle, wie z. B.

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

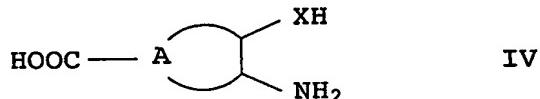
9

kyl (wobei n für 2 bis 30, AO für Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, Alkyl vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl steht), Benzylalkohol, Phenol, substituierte Phenole.

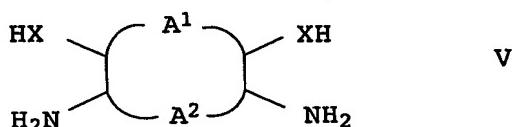
- 5 Die Summe von Kettenverlängerern und Kettenabbruchmitteln beträgt vorzugsweise höchstens 50 Mol%, bezogen auf die Summe der Verbindungen der Formel IV, V, VI sowie Kettenverlängerern und Kettenabbruchmitteln. Die Kettenverlängerer werden insbesondere in einer Menge von höchstens 15 Mol%, besonders bevorzugt höchstens
 10 10 Mol%, verwendet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines UV-Absorbers durch Polykondensation von Verbindungen der Formel IV und/oder V und/oder VI

15



20



25

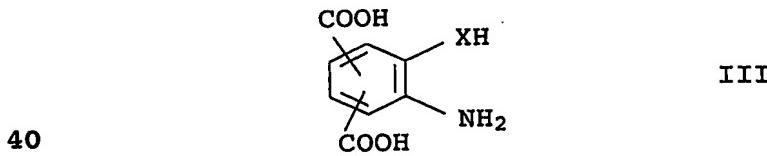


worin

- 30 X, A, A¹, A² und Ar die bereits angegebene Bedeutung haben, und anschließende Zerteilung des erhaltenen Polymerisats.

Vorzugsweise verwendet man als Verbindungen der Formel IV zumindest teilweise eine Verbindung der Formel III

35



Bezüglich der bevorzugt eingesetzten Verbindungen III, IV, V und VI sowie der Möglichkeit der Mitverwendung von Kettenverlängerern
 45 und Kettenabbruchmitteln gilt das zuvor Gesagte.

10

Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise in Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln, wie Polyphosphorsäure gegebenenfalls in Gegenwart von Phosphorpentoxid, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Thionylchlorid und Carbodiimiden. Besonders bevorzugt verwendet man Polyphosphorsäure in Gegenwart von Phosphorpentoxid.

Die Polykondensation kann in Lösungsmitteln oder lösungsmittelfrei erfolgen. Verwendet man Lösungsmittel, so sind diese vorzugsweise unter hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid (DMF) oder N-Methylpyrrolid-2-on (NMP) ausgewählt. Verwendet man Polyphosphorsäure als wasserentziehendes Mittel, so wird vorzugsweise lösungsmittelfrei gearbeitet.

Die Polykondensation wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 250 °C, besonders bevorzugt von 150 bis 220 °C, insbesondere von 170 bis 200 °C, durchgeführt.

Vorzugsweise erfolgt die Polykondensation unter einer Inertgasatmosphäre, beispielsweise unter einer Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre.

Die Gewinnung des Polykondensationsprodukts erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Ausfällen des Reaktionsprodukts in einem wässrigen Medium und anschließendes Trocknen oder durch Entfernen des Lösungsmittels und des wasserentziehenden Mittels, beispielsweise durch Dekantieren oder durch Destillation.

Das im Wesentlichen wasser- und lösungsmittelfreie Polykondensationsprodukt ist in der Regel nicht unzersetzt schmelzbar. Der Zersetzungspunkt beträgt wenigstens 350 °C, besonders bevorzugt wenigstens 450 °C und insbesondere wenigstens 500 °C.

Die anschließende Zerteilung des Polykondensationsprodukts erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise durch Mahlung in einer Perlmühle, Schwingmühle, Planetenmühle oder in einem Kneter. Die Zerteilung kann auch zugleich mit der Dispergierung im Anwendungsmedium erfolgen. Man kann aber auch ein Konzentrat oder einen Masterbatch herstellen, indem man das Polymerisat in einer geringen Menge des Anwendungsmediums, einer seiner Komponenten oder einem damit kompatiblen Medium dispergiert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen UV-Absorbers zur Stabilisierung von unbelebten organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht. Organische Materialien, die auf diese Weise stabilisiert werden können, sind z. B. Formmassen, wie Polyolefine, Polyester,

Polyamide, Polyurethane, Polycarbonate oder schlagzäh modifizierte Polystyrole wie ABS und deren Gemische sowie Anstrichmittelfilme, wie Lacküberzüge, insbesondere Klarlacke. Der erfindungsgemäße UV-Absorber wird hierzu im jeweiligen Anwendungsmedium fein verteilt, wobei die Dispergiermethode durch das jeweilige Anwendungsmedium bestimmt wird. Zur Stabilisierung von Anstrichmittelfilmen wird der UV-Stabilisator in die Anstrichmittelformulierung eingearbeitet, die nach dem Auftragen, z. B. durch Streichen, Sprühen oder Druckverfahren, und Trocknen und/ oder Härten den Anstrichmittelfilm liefert.

Das Einarbeiten des UV-Absorbers in das Anwendungsmedium erfolgt beispielsweise durch Schütteln, Schlagen, Rühren, turbulentes Mischen, Schwingungen und Kavitation, z. B. mittels Ultraschall und anderer üblicher Dispergiertechniken. Hierzu verwendet man dynamische oder statische Systeme, z. B. Schüttelaggregate, Rührkessel, Rührwerksmühlen, Walzenstühle, Rotor-Stator-Systeme, Zahnrunddispergiermaschinen, Ultraschallhomogenisatoren, Strahldispersatoren, Scherspaltmixer und andere Systeme, die dem Fachmann bekannt sind.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen UV-Stabilisators in Formmassen erfolgt die Einarbeitung des Stabilisators bzw. eines Konzentrates oder Masterbatches in die in polymerer Form vorliegende Formmasse üblicherweise durch Einwalzen, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen.

Alternativ kann der erfindungsgemäße UV-Absorber in Formmassen eingearbeitet werden, indem man ihn vor der Polymerisation der Formmasse zugrunde liegenden Monomeren in diesen gemäß den oben genannten Dispergierverfahren verteilt und das Gemisch anschließend polymerisiert.

Der erfindungsgemäße UV-Stabilisator kann in gängigen Anwendungsmedien gut dispergiert werden, wobei er vorteilhafterweise einfallendes Licht nicht streut. Zudem ist er in den Anwendungsmedien nicht löslich, was sich in einem positiven Migrationsverhalten niederschlägt, d. h. der Stabilisator wandert weder in noch aus dem Anwendungsmedium heraus. Dies sichert wiederum einen langanhaltenden UV-Schutz der mit dem erfindungsgemäßen UV-Stabilisator versehenen Anwendungsmedien und deren Verarbeitungsprodukten.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung des erfindungsgemäßen UV-Absorbers als Lichtschutzfaktor in kosmetischen Formulierungen, wie Sonnenschutzmitteln, Lippenstiften, Sunblockern und dergleichen. Die kosmetischen Formulierungen enthalten den

12

UV-Absorber und gegebenenfalls kosmetisch aktive Wirkstoffe in einem kosmetisch akzeptablen Träger.

Der Träger ist z. B. unter Wasser, wassermischbaren Flüssigkeiten, hydrophoben Komponenten und Mischungen ausgewählt. Dazu zählen Wasser, C₁-C₄-Alkohole, wie Ethanol und Isopropanol, Fette, Wachse, Fettsäuren, Fettalkohole, Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele.

10

Als Emulsionen kommen u. a. auch O/W-Makroemulsionen, O/W-Mikroemulsionen oder O/W/O-Emulsionen in Frage, wobei die Emulsionen durch Phaseninversionstechnologie, z. B. gemäß DE-A-197 26 121 erhältlich sind.

15

Die hydrophobe Komponente (Lipidphase) kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- 20 - Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z. B. Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin,
- 25 - oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren; Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

30 Die Ölphase wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyleoleat, n-Butylstearat, N-Hexyllaurat, N-Decycloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoal, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

45

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkan-carbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitung enthält gegebenenfalls vorteilhaft:

- Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -mono-butylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -mono-butylether, Diethylenglykolmonomethyl-, oder -monoethylether und analoge Produkte.

Die kosmetischen Formulierungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten. Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z. B. Co-Emulgatoren, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z. B. Magnesiumsulfat), Insektenrepellentien und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxy-

benzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugesetzten Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Die kosmetische Formulierung kann zusätzlich noch wenigstens ein Insektenrepellent enthalten. Dazu gehören z. B. 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2-Ethyl-2,3-hexandiol, 4,5-bis-(2-butylen)-tetrahydro-2-furaldehyd, Dimethylphthalat, Di-n-propyl-isocin-chomeronat und N,N,-Diethyl-m-toluolamid.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im Allgemeinen bevorzugt. Erfahrungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhafterweise werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. β-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thiorodoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl-, und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximine, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis μmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α-Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Biliburin, Biliverdin, EDTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und deren Derivate (z. B. Ascorbyl-

15

palmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherol und Derivate (z. B. Vitamin-E-Acetat, Tocotrienol), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-Palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoe-
harzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferula-
säure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butyl-
hydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaret-
säure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate,
Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO,
ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene
und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid).

Die folgenden Beispiele sollen der Erläuterung der Erfindung dienen, ohne sie jedoch dabei einzuschränken.

15 1. Herstellungsbeispiele

5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure kann nach dem von S.E. Hunt, J.I. Jones, A.S. Lindsey, J. Chem. Soc. 1956, 3099-3107 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

20

1.1. Polykondensation von 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure

Man erwärmt 550 g Polyphosphorsäure auf 180 °C und fügte langsam 20,0 g 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure hinzu. Das dunkelgrüne Ge-
mischt wurde 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 140 °C abgekühlt und langsam auf 1,5 l Eiswasser gegeben. Die dabei gebildete schwarze Suspension wurde noch 30 min gerührt und schließlich filtriert. Der Filterkuchen wurde so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das farblose ablaufende Waschwasser eine Leitfähigkeit von weniger als 10 μ S aufwies. Der Festkörpergehalt des Filterkuchens wurde zu 8,2 Gew.-% bestimmt; der Schmelzpunkt wurde mittels Differenzialthermoanalyse bestimmt und betrug 520 °C. Das Produkt wurde zum Teil gefriergetrocknet und zum Teil in feuchter Form weiter verarbeitet. Die Gesamtausbeute betrug 89 % d. Th.

1.2 Polykondensation von 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure und o-Aminophenol

40 Man erwärmt 550 g Polyphosphorsäure auf 180 °C und fügte bei dieser Temperatur langsam ein Gemisch aus 10,0 g (0,05 Mol) 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure und 5,5 g (0,05 Mol) o-Aminophenol hinzu und rührte das dunkelgrüne Gemisch 24 h bei dieser Temperatur. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 140 °C abge-
45 kühlt und langsam auf 1,5 l Eiswasser gegeben. Die dabei gebildete schwarze Suspension wurde noch 30 min gerührt und schließlich filtriert. Der Filterkuchen wurde so lange mit Wasser nach-

16

gewaschen, bis das farblose ablaufende Waschwasser eine Leitfähigkeit von weniger als 10 μS aufwies. Der Festkörpergehalt des Filterkuchens wurde zu 10,0 Gew.-% bestimmt; der Zersetzungspunkt wurde mittels Differentialthermoanalyse bestimmt und betrug 583 °C
5 ohne vorhergehendes Schmelzen. Der Filterkuchen wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 80 °C 24 h getrocknet. Die Gesamtausbeute betrug 54 % d. Th.

2. Anwendungsbeispiele

10

2.1 Stabilisierung von Lacken

1,20 g des Filterkuchens (100 mg Feststoff) aus 1.1 wurden in einer 40 ml Glasflasche mit 10 g SAZ-Kugeln (Siliciumoxid-Aluminoxid-Zirconoxid-Kugeln) 16 h in einem Skandex-Schüttelaggregat geschüttelt. Anschließend wurde die dabei erhaltene Paste in 5 g eines Wasserbasislacks durch 5-minütiges Schütteln in einem Skandex-Schüttelaggregat dispergiert. Der verwendete Wasserbasislack wies einen Feststoffgehalt von 21 Gew.-% auf und enthielt 20 eine Polyurethandispersion und einen Melaminvernetzer. Die UV-Stabilisator-Lack-Dispersion wurde mit einer Rakele auf eine Acetatfolie aufgetragen. Die dabei erhaltene beschichtete Folie wurde anschließend 30 min abgelüftet und schließlich 30 min bei 130 °C thermisch behandelt. Die Schichtdicke der trockenen Be- 25 schichtung betrug etwa 5 μm . Die beschichtete Acetatfolie wies keine mit dem Auge sichtbaren Agglomerate auf. Außerdem wurde einfallendes Licht nicht gestreut. UV/VIS-Spektren zeigten, dass die derart beschichtete Folie UV-A-Strahlung (300 bis 400 nm) zu mehr als 80 % absorbierte, während sie für Licht im sichtbaren 30 Spektralbereich praktisch durchlässig war. In einem bei tiefer Temperatur angefertigten TEM-Schnitt (Transmissionselektronenmikroskopie) der so hergestellten Filme sind etwa 50 nm große Partikel zu erkennen.
35 Das obige Vorgehen wurde unter Verwendung von 1,00 g des Filterkuchens (100 mg Feststoff) aus 1.2 wiederholt. Auch hier absorbierte die beschichtete Folie mehr als 80 % des eingestrahlten UV-A-Lichts, während sie für Licht im sichtbaren Spektralbereich praktisch durchlässig war.

40

Zum Vergleich wurde das obige Vorgehen unter Verwendung von 0,1 g UV-Absorber auf der Basis von Zinkoxid (BET-Oberfläche 16 m^2/g , Primärteilchengröße (TEM) 20 bis 100 nm) wiederholt. Die so erhaltene Folie absorbierte im gleichen Spektralbereich, jedoch 45 wurde einfallendes Licht für das Auge sichtbar stärker gestreut als bei Verwendung der Verbindungen aus 1.1 und 1.2. Diese Streu-

17

ung war besonders vor einem schwarzen Hintergrund zu erkennen, welcher bei Verwendung des Zinkoxids weißer erschien.

2.2. Untersuchung des Migrationsverhaltens in Polyethylen

5

Aus 69,3 g eines LDPE (Fa. Basell, MFI=0,5 d=0,918 g/cm³) und 0,07 g (Trockengewicht) des Polykondensationsproduktes aus 1.1 wurde auf einer Kalanderwalze (Collin 1150) bei 160 °C und 200 Umdrehungen 6 min lang ein Walzfell mit einer Dicke von 400 µm hergestellt. Dieses vordispersierte Material wurde anschließend 7 x 10 bei Raumtemperatur auf einem Kalandergerät (Fa. Schwabentherm) dispersiert. Danach wurde es auf der Kalanderwalze (Collin 1150) bei 160 °C und 100 Umdrehungen zu einem Walzfell der Dicke 400 µm verwalzt. Schließlich wurde das Walzfell bei 180 °C mit einer 15 Dampfpresse (Fa. Wickert) zwischen zwei Pressplatten auf 1 mm Stärke gepresst. Die erhaltene Folie wurde 72 h bei 50 °C gelagert und anschließend mit einem Stofftuch abgewischt. Die abgewischte Folie wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht und mit 20 UV/VIS-Spektren von Folien verglichen, die nicht thermisch behandelt wurden. Der Vergleich zeigt, dass sich die UV/VIS-Spektren unter thermisch behandelten und unbehandelten Folien nicht unterschieden, d. h. der UV-Stabilisator migrierte nicht aus der Folie heraus.

25 Das obige Vorgehen wurde unter Verwendung von 0,07 g des Polykondensationsproduktes aus 1.2 wiederholt. Auch hier zeigten die UV/VIS-Spektren der thermisch behandelten Folien keinen Unterschied zu den UV/VIS-Spektren von unbehandelten Folien. Auch dieser UV-Stabilisator migrierte also nicht aus der Polyethylenfolie. 30 lie.

712/ew/119/sg

35

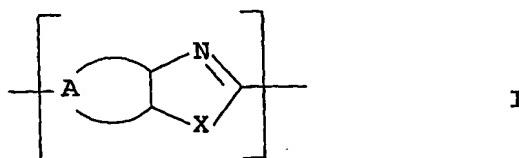
40

45

Patentansprüche

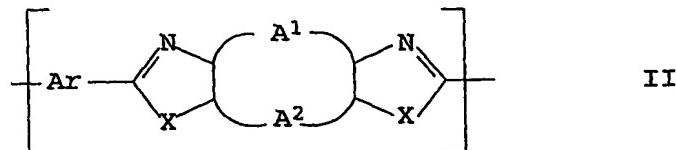
1. UV-Absorber, umfassend ein fein zerteiltes Polymerisat mit
5 einer volumenmittleren Teilchengröße von 5 bis 1000 nm, das
Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II enthält

10



I

15



II

20

worin

X für NH, O oder S steht,

25 A oder A¹ und A² gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein aromatisches Gerüst mit einem bis drei kondensierten Benzolringen oder ein Diarylgerüst bilden, das einen bis drei unter Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Alkoxy, Halogen oder Nitro ausgewählte Substituenten oder eine Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II umfassende polymere Kette tragen kann,

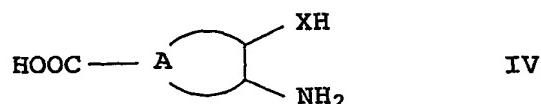
30

35

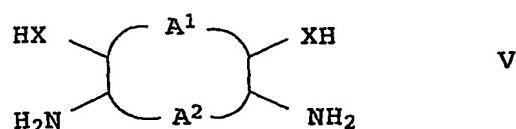
Ar für einen zweiwertigen aromatischen Rest mit einem bis drei kondensierten Benzolringen oder einen Diarylrest steht, das einen bis drei unter Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Alkoxy, Halogen oder Nitro ausgewählte Substituenten tragen kann.

40 2. UV-Absorber nach Anspruch 1, wobei das Polymerisat durch Polykondensation von Verbindungen der Formel IV und gegebenenfalls V und VI, erhältlich ist,

2



5



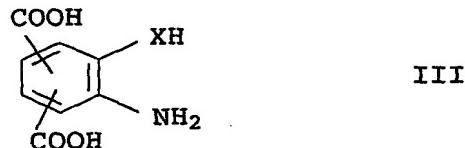
10



worin

15 X, A, A¹, A² und Ar wie in Anspruch 1 definiert sind, und als Verbindung der Formel IV zumindest teilweise eine Verbindung der Formel III

20



25

verwendet wird.

3. UV-Absorber nach Anspruch 2, wobei es sich bei der Verbindung der Formel III um 5-Amino-4-hydroxy-isophthalsäure handelt.

30

4. UV-Absorber nach Anspruch 2 oder 3, wobei die Verbindung der Formel III in einer Menge von wenigstens 1 Mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen IV, V und VI, eingesetzt wird.

35

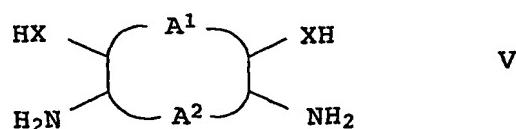
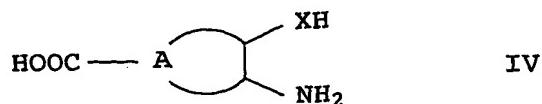
5. UV-Absorber nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei man als Kettenverlängerer Diamine und/oder Diole und/oder als Kettenabbruchmittel einwertige aromatische Carbonsäuren, o-Amino(thio)phenole, o-Phenyldiamine, einwertige Alkohole und/oder Monoamine mitverwendet.

40

6. Verfahren zur Herstellung eines UV-Absorbers nach Anspruch 1 durch Polykondensation von Verbindungen der Formel IV und/oder V und/oder VI

45

3

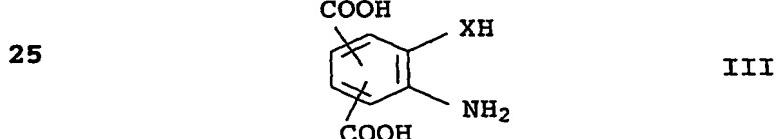


worin

15 X, A, A¹, A² und Ar wie in Anspruch 1 definiert sind,

und anschließende Zerteilung des erhaltenen Polymerisats auf eine volumenmittlere Teilchengröße von 5 bis 1000 nm.

20 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei als Verbindung der Formel IV zumindest teilweise eine Verbindung der Formel III



30 verwendet wird.

8. Verwendung des UV-Absorbers nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Stabilisierung von unbelebten organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht.

35 9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei es sich bei dem unbelebten organischen Material um eine Formmasse handelt.

40 10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei es sich bei der Formmasse um Polyolefine, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polycarbonate, schlagzäh modifizierte Polystyrole oder Gemische davon handelt.

45 11. Verwendung nach Anspruch 8, wobei es sich bei dem unbelebten organischen Material um einen Anstrichmittelfilm handelt.

4

12. Verwendung des UV-Absorbers nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Lichtschutzfaktor in kosmetischen Formulierungen.

5 13. Anstrichmittelzubereitung, enthaltend einen UV-Absorber nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

14. Kosmetische Formulierung, enthaltend einen UV-Absorber nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und gegebenenfalls kosmetisch aktive Wirkstoffe in einem kosmetisch akzeptablen Träger.

10 15. Formmasse, enthaltend einen UV-Absorber nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

15 712/ew/119/sg

20

25

30

35

40

45

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen UV-Absorber, der ein
5 fein zerteiltes Polymerisat mit einer volumenmittleren Teilchen-
größe von 5 bis 1000 nm umfasst, ein Verfahren zu dessen Herstel-
lung sowie dessen Verwendung zur Stabilisierung von Formmassen
und Anstrichmittelfilmen und als Lichtschutzfaktor in kosmeti-
schen Formulierungen.

10

15

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.